



0203/09146

REC'D 01 OCT 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 42 798.4

Anmeldetag: 14. September 2002

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Silikonkautschuk

IPC: C 08 L, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Silikonkautschuk

Die Erfindung betrifft Silikonkautschuk, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung.

- 5 Es ist bekannt, hydrophobierte pyrogene Kieselsäure in Silikonkautschuk als Füllstoff zu verwenden (DE 199 43 666 A1).

10 Die US 6,331,588 beschreibt LSR-Silikonkautschuke, die pyrogene Kieselsäuren als Füllstoff enthalten. Um den unerwünschten Einfluß der Silanolgruppen auf die mechanischen Eigenschaften des Silikonkautschuks zu vermeiden, ist es gemäß der US 6,331,588 notwendig, die Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure zu hydrophobieren.

- 15 Gemäß dem Stand der Technik wird bei dem LSR (Flüssigsilikonkautschuk) entweder eine hydrophile Kieselsäure in situ hydrophobiert und gleichzeitig sehr hohen Scherkräften ausgesetzt, damit die Viskosität und die Fließgrenze erniedrigt werden können, oder eine bereits hydrophobierte Kieselsäure aus dem gleichen Grunde hohen
20 Scherkräften ausgesetzt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Silikonkautschuk, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er eine mittels Aerosol mit Kalium dotierte pyrogene Kieselsäure als Füllstoff enthält.

- 25 In einer Ausführungsform der Erfindung kann der Füllstoff ein pyrogen nach der Art der Flammenoxidation oder bevorzugt der Flammenhydrolyse hergestelltes Oxid sein, das mit Kalium von 0,000001 bis 40 Gew.-% dotiert wurde und wobei die BET-Oberfläche des dotierten Oxids zwischen 10 und 1000 m²/g liegt, und die DBP-Absorption des pyrogenen
30 Oxids nicht detektierbar ist oder kleiner als 85 % des Normalwertes dieser pyrogenen Kieselsäure ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Dotierungsmenge an Kalium im Bereich von 1 bis 20.000 ppm liegen.

Das mittels Aerosol mit Kalium dotierte pyrogene
5 Siliciumdioxid (Kieselsäure) ist bekannt aus DE 196 505 00
A1

Wird dieses niedrigstrukturierte pyrogene Siliciumdioxid in Silikonkautschuk eingearbeitet, ergeben sich völlig neuartige Eigenschaften des Silikonkautschuks.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der Silikonkautschuk ein LSR-Silikonkautschuk sein.
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der Silikonkautschuk ein HTV-Silikonkautschuk sein.

Der Füllstoff kann gemäß DE 196 50 500 hergestellt werden.
15 Auf Grund des Kaliumzusatzes wird die Morphologie des pyrogenen Siliciumdioxides verändert, sodaß ein niedrigerer Verwachsungsgrad der Primärpartikel und damit eine niedrigere Struktur resultiert.

Für Elastomeranwendungen finden Polydimethylsiloxane mit
20 Molekulargewichten zwischen 400 000 und 600 000 Einsatz, die unter Zusatz von Reglern wie Hexamethyl- oder Divinyltetramethyldisiloxan hergestellt werden und entsprechende Endgruppen tragen. Zur Verbesserung des Vulkanisationsverhaltens und auch der Weiterreißfestigkeit
25 werden oft durch Zusatz von Vinylmethyldichlorsilan zum Reaktionsgemisch geringe Mengen (<1%) Vinylgruppen in die Hauptkette als Substituenten eingebaut (VMQ).

Unter HTV-Silikonkautschuk versteht man wasserklare, hochviskose selbstzerfließende Siliconpolymere, die eine
30 Viskosität von 15-30 k Pas bei einer Kettenlänge von ca. 10 000 SiO-Einheiten besitzen. Als weitere Bestandteile des Siliconkautschuks werden Vernetzer, Füllstoffe,

Katalysatoren, Farbpigmente, Antiklebmittel, Weichmacher, Haftvermittler eingesetzt.

Bei der Heißvulkanisation liegen die Verarbeitungstemperaturen üblicherweise im Bereich von ca. 140-230°C, wohingegen die Kaltvulkanisation bei Temperaturen von 20-70°C erfolgt. Bei Vulkanisation unterscheidet man zwischen der peroxidischen Vernetzung, Additionsvernetzung und der Kondensationsvernetzung.

Die peroxidische Vernetzung läuft über einen radikalischen Reaktionsmechanismus ab. Die Peroxide zerfallen dabei unter Temperatureinwirkung in Radikale, welche die Vinyl- oder Methylgruppen der Polysiloxane angreifen und hier neue Radikale erzeugen, die dann an andere Polysiloxanketten angebunden werden und so zu einer räumlichen Vernetzung führen. Die Rekombination zweier Radikale bzw. die zunehmende Einschränkung der Kettenbeweglichkeit mit wachsendem Vernetzungsgrad führt zum Abbruch der Vernetzungsreaktion.

Bei der peroxidischen Vernetzung werden je nach Verarbeitungserfahren (z.B. Extrusion, Spritzgießen, Pressen) unterschiedliche Peroxide eingesetzt, um die Vernetzungsgeschwindigkeit den prozeßspezifischen Verarbeitungsbedingungen anzupassen. So sind für die Extrusion sehr hohe Vernetzungsgeschwindigkeiten, bei der Herstellung von Formartikeln durch Spritzgießen bzw. Pressen niedrige Vernetzungsgeschwindigkeiten erforderlich, um eine Anvernetzung während der Kavitätsfüllung zu vermeiden.

Die Art des verwendeten Peroxids wirkt sich dabei auch auf die Struktur und damit auf die physikalische Eigenschaften des Vulkanisats aus. Diaroylperoxide (Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Dibenzoylperoxid) vernetzen sowohl Vinyl- als auch Methylgruppen. Bei Dialkylperoxiden (Dicumylperoxid, 2,5 (Di-t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan)

hingegen findet praktisch nur eine vinylspezifische Vernetzung statt.

Die Shore-Härte des Vulkanisats kann in einem gewissen Maße über die Peroxidmenge der Mischung gesteuert werden.

- 5 Mit zunehmender Peroxidmenge steigt die Shore-Härte aufgrund höherer Vernetzungsstellendichte an. Eine Überdosierung von Peroxid führt jedoch zu einer Abnahme von Bruchdehnung, Zugfestigkeit und Weiterreißfestigkeit. Je nach Anwendung erfordert die peroxidische Vernetzung ein
- 10 Nachtempern der Vulkanisate, um den Druckverformungsrest zu verringern und die Spaltprodukte der Peroxide zu entfernen. Neben dem insbesondere bei Dicumylperoxid auftretendem typisch aromatischen Geruch können die Spaltprodukte auch zu Beeinträchtigung der physikalischen
- 15 Vulkanisateigenschaften führen (z.B. Reversion bei sauren Spaltprodukten).

Bei den Füllstoffen ist zwischen verstärkenden und nicht verstärkenden Füllstoffen zu unterscheiden.

- 20 Nichtverstärkende Füllstoffe sind durch äußerst schwache Wechselwirkungen mit dem Siliconpolymer gekennzeichnet. Zu ihnen zählen Kreide, Quarzmehl, Diatomeenerde, Glimmer, Kaolin, $\text{Al}(\text{OH})_3$ und Fe_2O_3 . Die Partikel-Durchmesser liegen in der Größenordnung von 0,1 μm . Ihre Aufgaben bestehen darin, die Viskosität der Compounds im unvulkanisierten
- 25 Zustand anzuheben und die Shore-Härte und den E-Modul der vulkanisierten Kautschuke zu erhöhen. Bei oberflächenbehandelten Füllstoffen können auch Verbesserungen in der Reißfestigkeit erzielt werden.

- Verstärkende Füllstoffe sind vor allem hochdisperse
- 30 Kieselsäuren mit einer Oberfläche von $>125 \text{ m}^2/\text{g}$. Die verstärkende Wirkung ist auf Bindung zwischen Füllstoff und Siliconpolymer zurückzuführen. Solche Bindungen werden zwischen den Silanolgruppen an der Oberfläche der Kieselsäuren (3-4,5 SiOH -Gruppen/ nm^2) und den

Silanolgruppen der α - ω Dihydroxypolydimethylsiloxane über Wasserstoffbrückenbindungen zum Sauerstoff der Siloxankette gebildet. Die Folge dieser Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen sind Viskositätserhöhungen und Änderungen der Glasübergangstemperatur und des Kristallisationsverhaltens. Andererseits bewirken Polymer-Füllstoff-Bindungen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, können aber auch eine vorzeitige Verstrammung (crepe hardening) der Kautschuke zur Folge haben.

Eine Mittelstellung zwischen verstärkenden und nicht verstärkenden Füllstoffen nimmt Talkum ein. Außerdem werden Füllstoffe für besondere Effekte genutzt. Dazu zählen Eisenoxid, Zirkonoxid oder Bariumzirkonat zur Erhöhung der Wärmestabilität.

An weiteren Bestandteilen können Siliconkautschuke Katalysatoren, Vernetzungsmittel, Farbpigmente, Antiklebmittel, Weichmacher und Haftvermittler enthalten.

Weichmacher werden besonders benötigt, um einen niedrigen E-Modul einzustellen. Interne Haftvermittler basieren auf funktionellen Silanen, die einerseits mit dem Untergrund und andererseits mit dem vernetzenden Siliconpolymer in Wechselwirkung treten können (Verwendung hauptsächlich bei RTV-1. Kautschuken).

Einer vorzeitigen Verstrammung wirken niedermolekulare oder monomere silanolreiche Verbindungen entgegen (z.B. Diphenylsilandiol, H_2O). Sie kommen einer zu starken Wechselwirkung der Siliconpolymere mit den Silanolgruppen des Füllstoffs zuvor, indem sie schneller mit dem Füllstoff reagieren. Ein entsprechender Effekt kann auch durch teilweise Belegung des Füllstoffs mit Trimethylsilylgruppen erzielt werden (Füllstoffbehandlung mit Methylsilanen).

Ferner ist es möglich, das Siloxanpolymer chemisch zu modifizieren (Phenylpolymere, borhaltige Polymere) oder mit organischen Polymeren zu verschneiden (Butadien-Styrol-Copolymerisate).

- 5 Flüssig-Siliconkautschuk (LSR) entspricht im molekularen Aufbau praktisch dem HTV, liegt jedoch in der mittleren Molekülkettenlänge um den Faktor 6 und damit der Viskosität um den Faktor 1000 niedriger (20-40Pas). Dem Verarbeiter werden zwei Komponenten (A und B) in gleichen Mengen zur
10 Verfügung gestellt, die bereits die Füllstoffe, Vulkanisationsmittel und gegebenenfalls sonstige Zusatzstoffe enthalten.

- Als Füllstoffe werden die gleichen Kieselsäuren und Additive wie in HTV-Mischungen eingesetzt. Die niedrige
15 Viskosität des Ausgangspolymeren erfordert zur homogenen Verteilung besonders intensive Ein- und Durcharbeitung in speziell entwickelten Mischaggregaten. Zur Erleichterung der Füllstoffaufnahme und zum Vermeiden eines „crepe hardening“ wird die Kieselsäure - zumeist in situ während
20 des Mischvorganges und mittels Hexamethyldisilazan (HMDS, auch HMDZ) - vollständig hydrophobiert.

- Die Vulkanisation von LSR-Mischungen erfolgt durch Hydrosilylierung, d.h. durch Addition von Methylhydrogensiloxanen (mit mindestens 3 SiH-Gruppen im
25 Molekül) an die Vinylgruppe des Polymeren unter Katalyse durch ppm-Mengen von Pt(O)-Komplexen, wobei sich bei der Anlieferung Vernetzer und Katalysator in den getrennten Komponenten befinden. Spezielle Inhibitoren, z.B. 1-Etynyl-1-cyclohexanol, verhindern nach dem Vermischen der
30 Komponenten eine vorzeitige Anvulkanisation und stellen bei Raumtemperatur eine Tropfzeit von ca. 3 Tagen ein. Über die Platin- und Inhibitorkonzentration lassen sich die Verhältnisse in erheblicher Bandbreite regeln.

Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Silicongummierzeugnissen bieten sich zunehmend LSR-Mischungen an, weil die Additionsvernetzung im Gegensatz zur HTV-üblichen Peroxidvulkanisation nicht durch
5 Furnaceruße gestört wird (in HTV-Mischungen wird bevorzugt mit Acetylenruß gearbeitet). Leitfähige Furnace-Ruße lassen sich auch leichter einmischen und verteilen als Graphit oder Metallpulver, wobei Silber bevorzugt wird.

Der erfindungsgemäße Silikonkautschuk weist die folgenden
10 Vorteile auf:

Untersuchungen in LSR (Flüssigsilikonkautschuk) zeigen, daß die dotierten Oxide gemäß den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 4 (VP's 3739, 3650, 3740, 3744) im Vergleich zu
15 dotierten Aerosilen (pyrogenen Kieselsäuren) gleicher beziehungsweise ähnlicher Oberfläche deutlich niedrigere Viskositäten und Fließgrenzen im Flüssigsilikon aufweisen. Insbesondere die ausgeprägt niedrigen Fließgrenzen sind vorteilhaft, da bei der Verarbeitung von
20 Flüssigsilikonkautschuk ein sehr gutes Fließverhalten erwünscht ist.

Mit den hydrophilen Kalium dotierten Oxiden können gemäß Erfindung Materialien eingesetzt werden, die aufgrund ihrer niedrigen Struktur bereits äußerst niedrige Viskositäten und Fließgrenzen aufweisen und somit bei der Herstellung
25 nicht hohen Scherkräften ausgesetzt werden müssen. Vorteilhaft für den Anwender ist die Einsparung von Energie- und Materialkosten. Zusätzlich zeigen die erfindungsgemäßen Silikonkautschuke verbesserte optische Eigenschaften in Form einer hohen Transparenz.

30 Beim HTV-Silikonkautschuk zeigen die erfindungsgemäß mit Kalium dotierten Oxide ebenfalls Vorteile bei den rheologischen Eigenschaften. Die Williams-Plastizität, ein Maß für die Viskosität, ist insbesondere nach Lagerung deutlich niedriger als die der von der Oberfläche her

vergleichbaren undotierten pyrogenen Kieselsäuren. Bei längerer Lagerung ist dieser Effekt noch stärker ausgeprägt. Über den gesamten Untersuchungszeitraum von 22 Tagen liegen die Williams-Plastizitäten der dotierten Oxide (VP 3740, VP 3744) gemäß Erfindung deutlich niedriger als die hydrophilen Vergleichsprodukte (A 200, A 300). Überraschend ist weiterhin, daß selbst bei dem Vergleich von VP 3740 mit R 104 die Williams-Plastizitäten ein ähnliches Niveau erreichen. Bei dem VP 3744 liegen diese Werte zwischen hydrophilem und hydrophobem AEROSIL.

Der Anstieg der Viskosität mit der Lagerung wird als crepe hardening bezeichnet. Für den Verarbeiter ist es sehr wichtig, daß dieser Anstieg möglichst gering ist, damit auch nach Lagerung oder Transport die Silikoncompounds verarbeitbar bleiben und nicht aufwendig weichgewalzt werden müssen. Die kaliumdotierten Oxide zeigen hier im Vergleich zu hydrophilen undotierten pyrogenen Kieselsäuren deutliche Vorteile.

20 Beispiele

Herstellung der niedrigstrukturierten Pulver.

Es wird eine Brenneranordnung benutzt, wie sie in der DE 196 50 500 beschrieben wird.

Beispiel 1

25 Dotierung mit einem Aerosol hergestellt aus einer Lösung aus Kaliumchlorid (3739)

4,44 kg/h SiCl_4 werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners gemäß DE 196 50 500 überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 3,25 Nm^3/h Wasserstoff sowie 30 5,25 Nm^3/h x_1 : Luft und 0,55 Nm^3/h Sauerstoff eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der inneren Brennerdüse und brennt in den Brennerraum eines wassergekühlten Flammrohres. In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt,

werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 0,5 Nm³/h (Mantel-)Wasserstoff und 0,2 Nm³/h Stickstoff eingespeist.

Aus der Umgebung werden zusätzlich 40 Nm³/h Luft in das unter leichtem Unterdruck stehende Flammrohr eingesogen.

- 5 Die zweite Gaskomponente, die in das Axialrohr eingegeben wird, besteht aus einem Aerosol, das aus einer 2,5-prozentigen wäßrigen KCl-Lösung Salzlösung hergestellt wird. Als Aerosolgenerator dient dabei eine Zweistoffdüse, die eine Vernebelungsleistung von 247 g/h Aerosol erbringt.
- 10 Dieses wäßrige Salz-Aerosol wird mittels 3,5 Nm³/h Tragluft durch von außen geheizte Leitungen geführt und verläßt die innere Düse mit einer Austrittstemperatur von 153 °C. Das so eingebrachte kaliumsalzhaltige Aerosol wird in die Flamme eingebracht und verändert entsprechend die
- 15 Eigenschaften der erzeugten pyrogenen Kieselsäure.

- Nach der Flammenhydrolyse werden die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene mit Kalium(oxid) dotierte Kieselsäure durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160
- 20 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

- Die entstandene mit Kaliumoxid dotierte pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei Temperaturen zwischen 400
- 25 und 700 °C durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von der dotierten Kieselsäure entfernt.

- Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt 107 m²/g. Der Gehalt an analytisch ermitteltem Kaliumoxid
- 30 beträgt 0,18 Gew.-%.

Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, die Flammenparameter in Tabelle 2 und weitere analytische Daten der so erhaltenen Kieselsäure in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 2

Dotierung mit einem Aerosol hergestellt aus einer Lösung aus Kaliumchlorid (3650).

Man verfährt wie unter Beispiel 1 angegeben:

- 5 4,44 kg/h SiCl_4 werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners gemäß DE 196 50 500 überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 4,7 Nm^3/h Wasserstoff sowie 5,7 Nm^3/h Luft und 1,15 Nm^3/h Sauerstoff eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der inneren Brennerdüse und
10 brennt in den Brennerraum eines wassergekühlten Flammrohres. In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 0,5 Nm^3/h (Mantel-)Wasserstoff und 0,2 Nm^3/h Stickstoff eingespeist.

- 15 Aus der Umgebung werden zusätzlich 25 Nm^3/h Luft in das unter leichtem Unterdruck stehende Flammrohr eingesogen.

- Die zweite Gaskomponente, die in das Axialrohr eingegeben wird, besteht aus einem Aerosol, das aus einer 9-prozentigen wäßrigen KCl-Salzlösung hergestellt wird. Als Aerosolgenerator dient dabei eine Zweistoffdüse, die eine
20 Vernebelungsleistung von 197 g/h Aerosol erbringt. Dieses wäßrige Salz-Aerosol wird mittels 4 Nm^3/h Tragluft durch von außen geheizte Leitungen geführt und verläßt die innere Düse mit einer Austrittstemperatur von 123 °C. Das so eingebrachte kaliumsalzhaltige Aerosol verändert
25 entsprechend die Eigenschaften der erzeugten pyrogenen Kieselsäure.

- Nach der Flammenhydrolyse werden die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene dotierte Kieselsäure durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei
30 der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

Die entstandene mit Kalium(oxid) dotierte pyrogene

Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei Temperaturen zwischen 400 und 700 °C durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von der Kieselsäure
5 entfernt.

Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt 127 m²/g.

Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, die Flammenparameter in Tabelle 2 und weitere analytische
10 Daten der so erhaltenen Kieselsäure in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 3

Dotierung mit einem Aerosol, hergestellt aus einer Lösung aus Kaliumchlorid (3740)
15 4,44 kg/h SiCl₄ werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners gemäß DE 196 50 500 überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 2,5 Nm³/h Wasserstoff sowie 7 Nm³/h Sauerstoff eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der inneren Brennerdüse und brennt in den Brennerraum eines
20 wassergekühlten Flammrohres. In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich 0,3 Nm³/h (Mantel-)Wasserstoff und 0,2 Nm³/h Stickstoff eingespeist.

Aus der Umgebung werden zusätzlich 45 Nm³/h Luft in das
25 unter leichtem Unterdruck stehende Flammrohr eingesogen.

Die zweite Gaskomponente, die in das Axialrohr eingegeben wird, besteht aus einem Aerosol, das aus einer 2,48-prozentigen wäßrigen KCl-Salzlösung hergestellt wird. Als Aerosolgenerator dient dabei eine Zweistoffdüse, die eine
30 Vernebelungsleistung von 204 g/h Aerosol erbringt. Dieses wäßrige Salz-Aerosol wird mittels 3,5 Nm³/h Tragluft durch von außen geheizte Leitungen geführt und verläßt die innere

Düse mit einer Austrittstemperatur von 160 °C. Das so eingebrachte kaliumsalzhaltige Aerosol verändert entsprechend die Eigenschaften der erzeugten pyrogenen Kieselsäure.

- 5 Nach der Flammenhydrolyse werden die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene mit Kalium(oxid) dotierte Kieselsäure durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der
- 10 Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt. Die entstandene mit Kalium(oxid) dotierte pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei Temperaturen zwischen 400 und 700 °C durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft
- 15 noch anhaftende Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt 208 m²/g. Der Gehalt an analytisch ermitteltem Kaliumoxid beträgt 0,18 Gew.-%.

- 20 Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, die Flammenparameter in Tabelle 2 und weitere analytische Daten der so erhaltenen Kieselsäure in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 4

- 25 Dotierung mit einem Aerosol, hergestellt aus einer Lösung aus Kaliumchlorid (VP 3744)

4,44 kg/h SiCl₄ werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners bekannter Bauart gemäß DE 196 50 500 überführt. In dieses Rohr werden zusätzlich 2,0 Nm³/h

30 Wasserstoff sowie 6,7 Nm³/h Luft eingespeist. Dieses Gasgemisch strömt aus der inneren Brennerdüse und brennt in den Brenneraum eines wassergekühlten Flammrohres. In die

Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen zusätzlich $0,3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (Mantel-)Wasserstoff und $0,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Stickstoff eingespeist.

5 Aus der Umgebung werden noch $35 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Luft in das unter leichtem Unterdruck stehende Flammrohr mit eingesaugt. Die zweite Gaskomponente, die in das Axialrohr eingegeben wird, besteht aus einem Aerosol, das aus einer 2,48-prozentigen wäßrigen KCl-Salzlösung hergestellt wurde. Als
10 Aerosolgenerator dient dabei eine Zweistoffdüse, die eine Vernebelungsleistung von 246 g/h Aerosol erbringt. Dieses wäßrige Salz-Aerosol wird mittels $3,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Tragluft durch von außen geheizte Leitungen geführt und verläßt die innere Düse mit einer Austrittstemperatur von 160°C . Das so
15 eingebrachte kaliumsalzhaltige Aerosol wird in die Flamme eingebracht und verändert entsprechend die Eigenschaften der erzeugten pyrogenen Kieselsäure.

Nach der Flammenhydrolyse, werden die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene mit Kalium(oxid) dotierte Kieselsäure durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem
20 gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160°C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

Die entstandene mit Kalium(oxid) dotierte pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In
25 einem weiteren Schritt werden bei Temperaturen zwischen 400 und 700°C durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von der dotierten Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt
30 $324 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Gehalt an analytisch ermitteltem Kaliumoxid beträgt $0,18 \text{ Gew.}\%$.

Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, die Flammenparameter in Tabelle 2 und weitere analytische Daten der so erhaltenen Kieselsäure in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 1

Experimentelle Bedingungen bei der Herstellung dotierter pyrogener Kieselsäure

Nr.	SiCl ₄ kg/h	Primär-luft Nm ³ /h	O ₂ zus. Nm ³ /h	H ₂ Kern Nm ³ /h	H ₂ Mantel Nm ³ /h	N ₂ Mantel Nm ³ /h	Gas-Temp °C	Kaliumsalz- lösung KCl-Gew.-%	Aerosolmenge g/h	Luft Aeros. Nm ³ /h	BET m ² /g
1	4,44	5,25	0,55	3,25	0,5	0,2	153	2,5	247	3,5	107
2	4,44	5,7	1,15	4,7	0,5	0,2	123	9	195	4	127
3	4,44	7	0	2,5	0,3	0,2	160	2,48	204	3,5	208
4	4,44	6,7	0	2,0	0,3	0,2	139	2,48	246	3,5	324

Erläuterung:

- 5 Primärluft = Luftmenge im Zentralrohr; H₂-Kern = Wasserstoff im Zentralrohr; Gas-Temp. = Gastemperatur an der Düse des Zentralrohres;
 Aerosolmenge = Massenstrom der in Aerosolform überführten Salzlösung; Luft-Aerosol = Traggasmenge (Luft) des Aerosols

Tabelle 2

Flammenparameter bei der Herstellung dotierter pyrogener Kieselsäure

Nr.	Gamma Kern [-]	Lambda Kern [-]	$v_{k_{norm}}$ [m/sec]
1	2,77	1,01	20,8
2	4,00	1,00	25,9
3	2,13	1,17	21,6
4	1,71	1,40	20,0

Erläuterung: Gamma Kern = Wasserstoffverhältnis im Zentralrohr;

5 Lambda Kern = Sauerstoffverhältnis im Zentralrohr; zur genauen Berechnung und Definition von gamma und lambda siehe EP 0 855 368;

$v_{k_{norm}}$ = Ausströmgeschwindigkeit unter Normbedingungen (273 K, 1 atm).

Tabelle 3

10 Analytische Daten der nach Beispiel 1 bis 4 erhaltenen Proben

Nr.	BET [m ² /g]	pH 4% wäßrige Dispersion [-]	Kaliumgehalt als K ₂ O [Gew.-%]	DBP bei 16 g Einwaage in [g/100 g]	Schüttdichte [g/l]	Stamfddichte [g/l]
1	107	7,07	0,18	k.E.	24	32
2	127	7,71	0,316	k.E.	31	42
3	208	6,66	0,15	234	19	25
4	324	6,35	0,18	305	17	22

Erläuterung: pH 4 % Sus. = pH-Wert der vierprozentigen wäßrigen Suspension;

DBP = Dibutylphthalatabsorption, k.E. = Gerät detektiert keinen Endpunkt.

Niedrige Struktur:

Ein Maß für den Strukturierungsgrad einer pyrogenen Kieselsäure ist die Dibutylphthalataufnahme (DBP). Je kleiner die DBP-Zahl ist, desto geringer ist die Strukturierung (d.h. der Verwachsungsgrad) der Kieselsäure d.h. der Primärteilchen. Da aber die DBP-Aufnahme selbst stark von der spezifischen Oberfläche (BET) abhängt, muß die DBP stets in Zusammenhang mit der spezifischen Oberfläche angegeben werden.

- 10 Detektiert das Meßgerät keinen Endpunkt, kann von einer sehr niedrigen Struktur (DBP-Werte deutlich kleiner 100 Gew.-%) ausgegangen werden.

Normalwert: Eine Kurve für den Zusammenhang zwischen DBP und BET für „normal“ strukturiertes Aerosil ist in 15 Schriftenreihe Pigmente Nr. 11 der Degussa AG (Seite 30) angegeben. Diese Kurve soll als „Normalwert“ für pyrogene Kieselsäure definiert werden.

- 20 So würde man für die Beispiele 1 und 2 dieser Erfindung gemäß der dort angegebenen Kurve eine DBP-Absorption von ca. 270 Gew.-% erwarten, es wird aber kein Endpunkt detektiert, was auf sehr niedrige DBP-Werte (deutlich kleiner 100 Gew.-%) hinweist.

Prüfung der mit Kalium dotierten pyrogenen Kieselsäuren in Silikonkautschuk

Tabelle 4

Analytische Daten

	Lot-Nr.	BET-Oberfläche [m ² /g]	pH-Wert	K ₂ O-Gehalt [Gew.-%]	Stampfdichte [g/l]	DBP-Aufnahme [Gew.-%]	Trocknungs- verlust [%]
Bsp. 1	VP 3739	107	7,07	0,18	32	-	1,1
Bsp. 2	VP 3650	127	7,71	0,316	42	-	1,7
Bsp. 3	VP 3740	208	6,66	0,15	25	234	1,4
Bsp. 4	VP 3744	324	6,35	0,18	22	305	2,5

5

Die Produkte aus Tabelle 4 werden in verschiedenen Silicon-Formulierungen (HTV, LSR) geprüft. Als Vergleichsmaterial dienen Standard-Typen von Aerosil mit vergleichbarer Oberfläche (bekannt aus Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 21 (4. Auflage), Seite 462 folgende (1982)

10

HTV-Silikonkautschuk

Auf der Zweiwalze werden nach einer Standardformulierung Compounds mit 40 Teilen Kieselsäure und 6 Teilen VHM (Verarbeitungshilfsmittel) hergestellt. Nach 7 Tagen werden die Mischungen mit DCLBP-Peroxid vernetzt.

15

Die mechanischen Eigenschaften der beiden kaliumdotierten Muster gemäß Beispiel 3 (VP 3740) und gemäß Beispiel 4 (VP 3744) sind etwas schlechter als bei den Vergleichsmustern (Tabelle 5).

20

Tabelle 5

Mechanische Eigenschaften der Vulkanisate und Rheologie des Compounds

Produkt	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]	Weiterreiß- widerstand [N/mm]	Härte [Shore A]	Rückprall- Elastizität [%]	Williams Od/7d
(VP 3740) Bsp. 3	7,4	370	7,9	52	47	457/191
Aerosil 200	8,5	470	9,8	56	48	830/339
(VP 3744) Bsp. 4	8,6	445	9,9	60	48	820/233
Aerosil 300	9,0	455	12,5	64	52	864/546

- 5 Die Williams-Plastizität der Compounds wird nach der Einarbeitung und nach 7 Tagen Lagerzeit ermittelt (Tabelle 5). Durch die während der Lagerzeit erfolgte Benetzung der Kieselsäure wird der Compound weicher. Bei längerer Lagerzeit verstrammt der Compound (Crepe Hardening), und
- 10 die Williams-Plastizität steigt wieder an.

Bei einem normalen hydrophilen pyrogen hergestellten Siliciumdioxid (Aerosil 200) verringert sich die Williams-Plastizität nach 7 Tagen Lagerzeit deutlich, um anschließend wieder stark anzusteigen. Im Vergleich dazu

15 zeigt das Produkt gemäß Beispiel 3 (VP 3740) eine deutlich geringere Anfangsplastizität, die sich nach 7 Tagen weiter reduziert. Im weiteren Verlauf der Lagerung steigt auch hier die Plastizität, allerdings in einem geringeren Maße als beim undotierten Vergleichsmaterial wieder an.

- 20 Der Verlauf der Plastizitäts-Kurve des Produkt gemäß Beispiel 3 (VP 3740) läßt sich - zumindest im Anfangsbereich - statt mit einem undotierten Aerosil 200

eher mit einem hydrophobem Aerosil R 104 vergleichen (Figur 1).

Bei dem Produkt gemäß Beispiel 4 (VP 3744) verringert sich die Williams-Plastizität nach 7 Tagen deutlich, um
5 anschließend kontinuierlich wieder anzusteigen. Beim undotierten Aerosil 300 bleibt dagegen die Williams-Plastizität während der gesamten Lagerung auf einem gleichbleibend hohen Niveau. Die Reduzierung nach 7 Tagen ist sehr gering (Figur 2).

10

LSR-Silikonkautschuk

Im Planetendissolver werden 10 % Kieselsäure bei langsamer Drehzahl ($50/500 \text{ min}^{-1}$ Planetenmischer/Dissolverscheibe) eingearbeitet und anschließend bei hoher Drehzahl ($100/2000$
15 min^{-1}) 30 Minuten dispergiert.

Nach der Einarbeitung bildet die Mischung eine hochviskose, fast feste Masse. Nach der dreißigminütigen Dispergierung verringern sich Viskosität und Fließgrenze deutlich.

Während das Produkt gemäß Beispiel 3 (VP 3740) und das
20 Produkt gemäß Beispiel 4 (VP 3744) immer noch eine sehr hohe Fließgrenze zeigen, bilden das Produkt gemäß Beispiel 1 (VP 3739) und das Produkt gemäß Beispiel 2 (VP 3650) sogar eine fließfähige Formulierung.

Die undotierten Vergleichskieselsäuren zeigen eine deutlich
25 höhere Verdickungswirkung und eine ausgeprägte Fließgrenze (Tabelle 6).

Tabelle 6

Rheologische Eigenschaften mit 10 % Kieselsäure

Kieselsäure	Fließgrenze [Pa]	Viskosität $D = 10 \text{ s}^{-1}$ [Pa·s]
(VP 3739) Bsp. 1	0	62
Aerosil 90	482	97
(VP 3650) Bsp. 2	0	60
Aerosil 130	866	138,5
(VP 3740) Bsp. 3	533	98
Aerosil 200	2176	260
(VP 3744) Bsp. 4	1535	286
Aerosil 300	2370	291

5 Anschließend wird der Versuch in gleicher Weise mit dem Produkt gemäß Beispiel 1 (VP 3739) und gemäß Beispiel 2 (VP 3650) sowie den Vergleichsmustern Aerosil 90 und Aerosil 130 wiederholt.

10 Nach Beendigung der dreißigminütigen Dispergierung wird bei langsamer Drehzahl ($50/500 \text{ min}^{-1}$) der Kieselsäureanteil auf 15 % erhöht. Die anschließende Dispergierzeit ($100/200 \text{ min}^{-1}$) von 30 Minuten wird nach 5 und nach 15 Minuten unterbrochen, um eine Probe zu ziehen. Von diesen Proben

sowie am Ende der Dispergierzeit werden die rheologischen Eigenschaften ermittelt.

Bei den Mustern gemäß Beispiel 2 (VP 3650), gemäß Beispiel 1 (VP 3739) sowie dem Vergleichsmuster Aerosil 90 zeigen sich nur geringe Unterschiede in der Viskosität, die sich mit der Dauer der Dispergierzeit deutlich verringert. Das Muster Aerosil 130 ist dem gegenüber deutlich höherviskos, auch der Einfluß der Dispergierzeit ist geringer (Figur 3).

Deutlich ausgeprägter sind die Unterschiede bei der Fließgrenze (Figur 4):

Das Produkt gemäß Beispiel 2 (VP 3650) zeigt zwar nach 5 min eine ausgeprägte Fließgrenze ($=753 \text{ Pa}$), aber schon nach 15 min ist keine Fließgrenze mehr zu erkennen.

Das Produkt gemäß Beispiel 1 (VP 3739) zeigt nach 5 min eine Fließgrenze von 1763 Pa , die sich nach 15 min auf 46 Pa verringert, nach 30 min ist keine Fließgrenze mehr zu erkennen.

Die beiden Vergleichsmuster zeigen auch nach 30 min Dispergierung eine Fließgrenze von 1975 Pa (Aerosil 90) beziehungsweise 3196 Pa (Aerosil 130).

Der Versuch wird anschließend fortgesetzt, indem bei langsamer Drehzahl ($50/500 \text{ min}^{-1}$) der Kieselsäureanteil auf 20 % erhöht wird. Wie bei der vorherigen Etappe wird die anschließende Dispergierzeit ($100/2000 \text{ min}^{-1}$) von 30 Minuten nach 5 und nach 15 Minuten unterbrochen, um eine Probe zu ziehen.

Tabelle 7a

Rheologische Eigenschaften mit 20 % Kieselsäure

Kieselsäure	Fließgrenze [Pa]	Viskosität $D = 10 \text{ s}^{-1}$
(VP 3739) Bsp. 1	0	192
Aerosil 90	1000	214
(VP 3650) Bsp. 2	0	177
Aerosil 130	3068	615

5 Nach Beendigung der Dispergierzeit ist bei den Mustern
gemäß Beispiel 2 (VP 3650) und gemäß Beispiel 1 (VP 3739)
keine Fließgrenze zu erkennen. Während das Aerosil 90 in
der Viskosität nur etwas höher liegt als die
kaliumdotierten Muster, ist die Fließgrenze deutlich
10 ausgeprägt. Das Aerosil 130 liegt bei beiden Werten auf
einem etwa dreimal so hohen Wert.

In der Figur 5 wird die Entwicklung der Fließgrenze
deutlich. Das Produkt gemäß Beispiel 1 (VP 3739) zeigt nach
5 min eine deutlich höhere Fließgrenze als das Produkt
gemäß Beispiel 2 (VP 3650), nach 15 min ist bei beiden
15 Mustern keine Fließgrenze mehr zu erkennen. Bei den
Vergleichsmustern Aerosil 90 und Aerosil 130 verringert
sich die Fließgrenze ausgehend von den sehr hohen
Anfangswerten (das Aerosil 130 ist nicht mehr ermittelbar)
zwar recht deutlich, aber auch nach Beendigung der
20 Dispergierung ist die Fließgrenze noch sehr hoch.

Anschließend werden die Mischungen vernetzt. Dabei wird die
Standardformulierung (optimiert auf einen hydrophoben

Füllstoff mit max. 0,3 % Trocknungsverlust) dahingehend geändert, daß der Anteil an Vernetzer (Katalysator und Inhibitor blieben unverändert) entsprechend dem höheren Trocknungsverlust der eingesetzten hydrophilen Füllstoffe erhöht wurde.

Tabelle 7b

Mechanische und optische Eigenschaften der Vulkanisate mit 20 % Kieselsäure

Kieselsäure	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]	Weiterreiß- widerstand [N/mm]	Härte [Shore A]	Rückprall- Elastizität [%]	Williams Od/7d
(VP 3739) Bsp. 1	3,4	220	2,5	41	62	17,8
Aerosil 90	4,1	380	2,8	50	60	13,8
(VP 3650) Bsp. 2	2,4	290	2,0	34	57	21,7
Aerosil 130	3,9	190	4,0	52	60	16,4

10 Die beiden kaliumdotierten Muster zeigen niedrigere Werte bei Zugfestigkeit, Weiterreißwiderstand und Härte. Beide Muster sind allerdings deutlich transparenter als die Vergleichsmuster.

Patentansprüche:

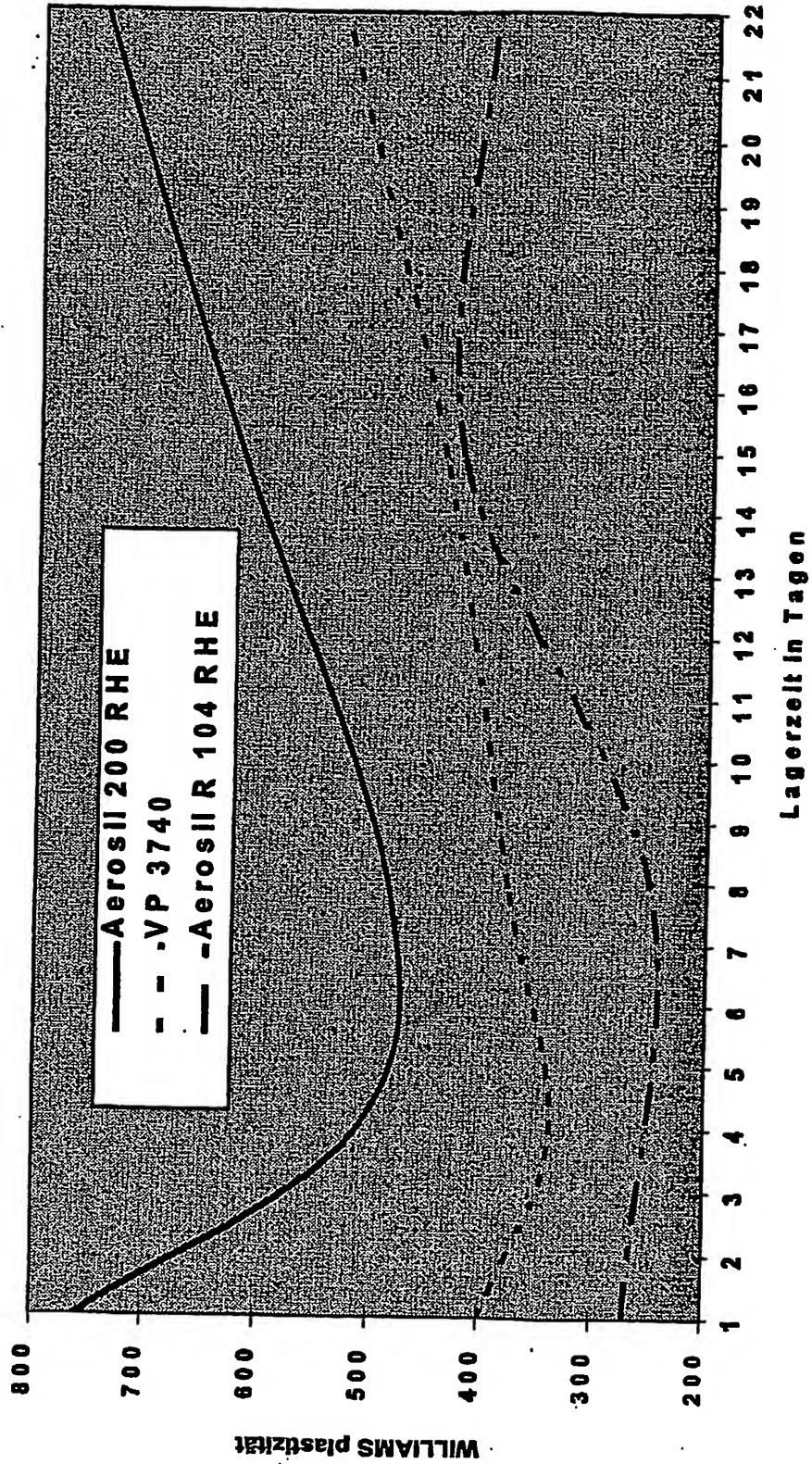
1. Silikonkautschuk, dadurch gekennzeichnet, daß er eine mittels Aerosol mit Kalium dotierte pyrogene Kieselsäure als Füllstoff enthält.
- 5 2. Silikonkautschuk gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff ein pyrogen nach der Art der Flammenoxidation oder der Flammenhydrolyse hergestelltes Oxid ist, das mit einer Dotiersubstanz von 0,000001 bis 40 Gew.-% dotiert ist und wobei die BET-
10 Oberfläche des dotierten Oxids zwischen 10 und 1000 m²/g liegt, und die DBP-Absorption des pyrogenen Oxids nicht detektierbar ist oder kleiner als 85 % des Normalwertes dieser pyrogenen Kieselsäure ist.
- 15 3. Silikonkautschuk nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Silikonkautschuk ein LSR Silikonkautschuk ist.
4. Silikonkautschuk nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Silikonkautschuk ein HTV-Silikonkautschuk ist.

Zusammenfassung

Silikonkautschuk

Silikonkautschuk, der eine mittels Aerosol mit Kalium
5 dotierte pyrogene Kieselsäure enthält.

Crepe Hardening von VP 3740



Figur 1

Crepe Hardening von VP 3744

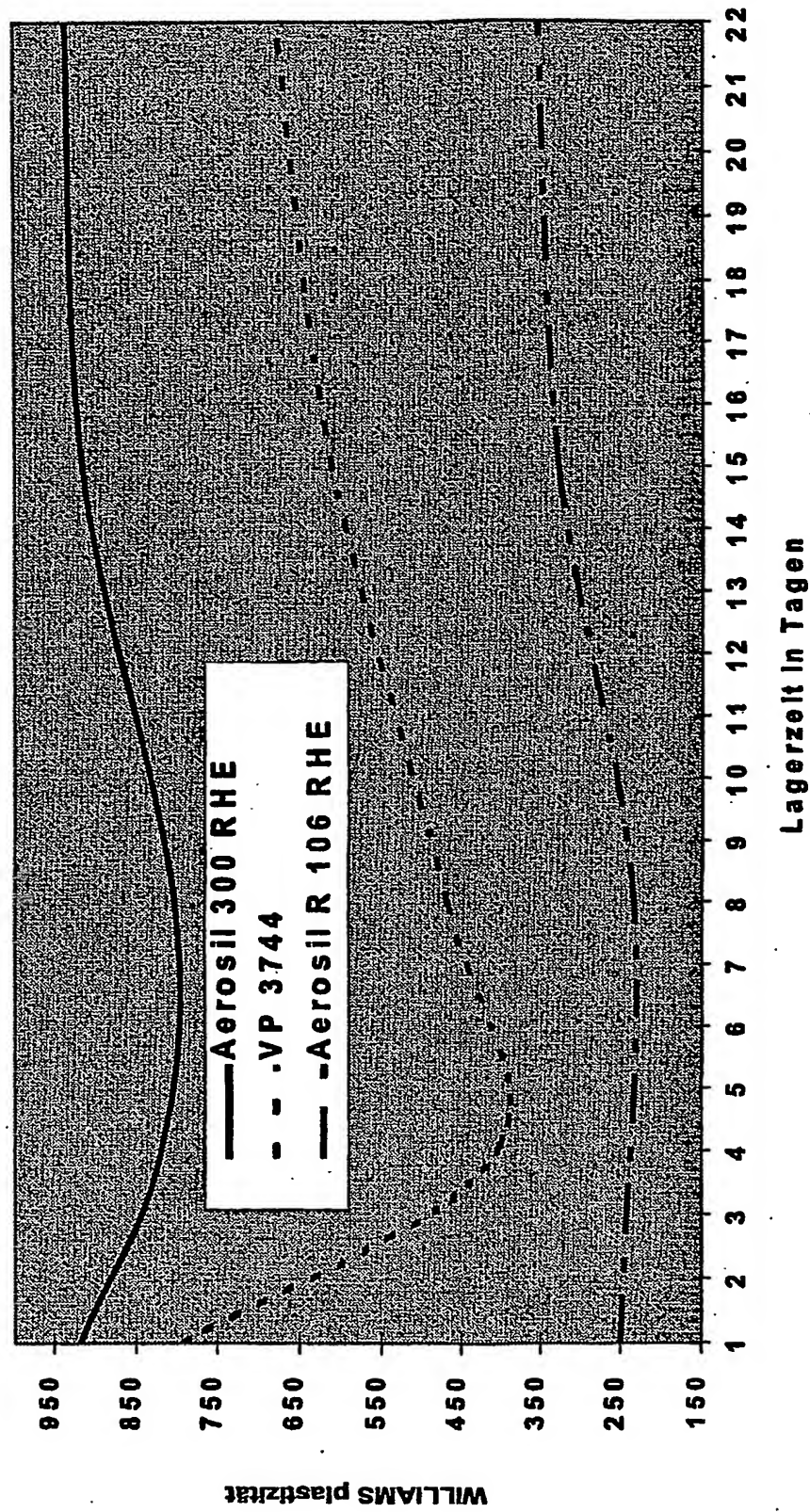
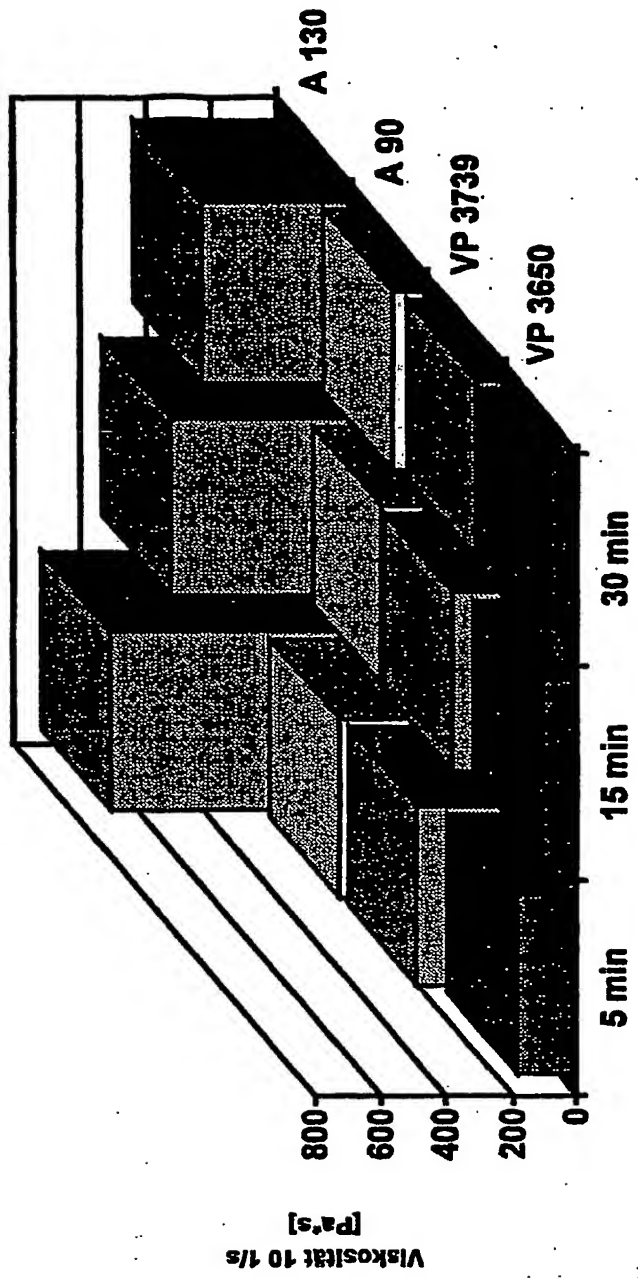


Figure 2

Viskositäten nach 5, 15, 30 min bei 15 % Kieselsäure



Figur 3

Fließgrenzen nach 5, 15, 30 min bei 15 % Kieselsäure

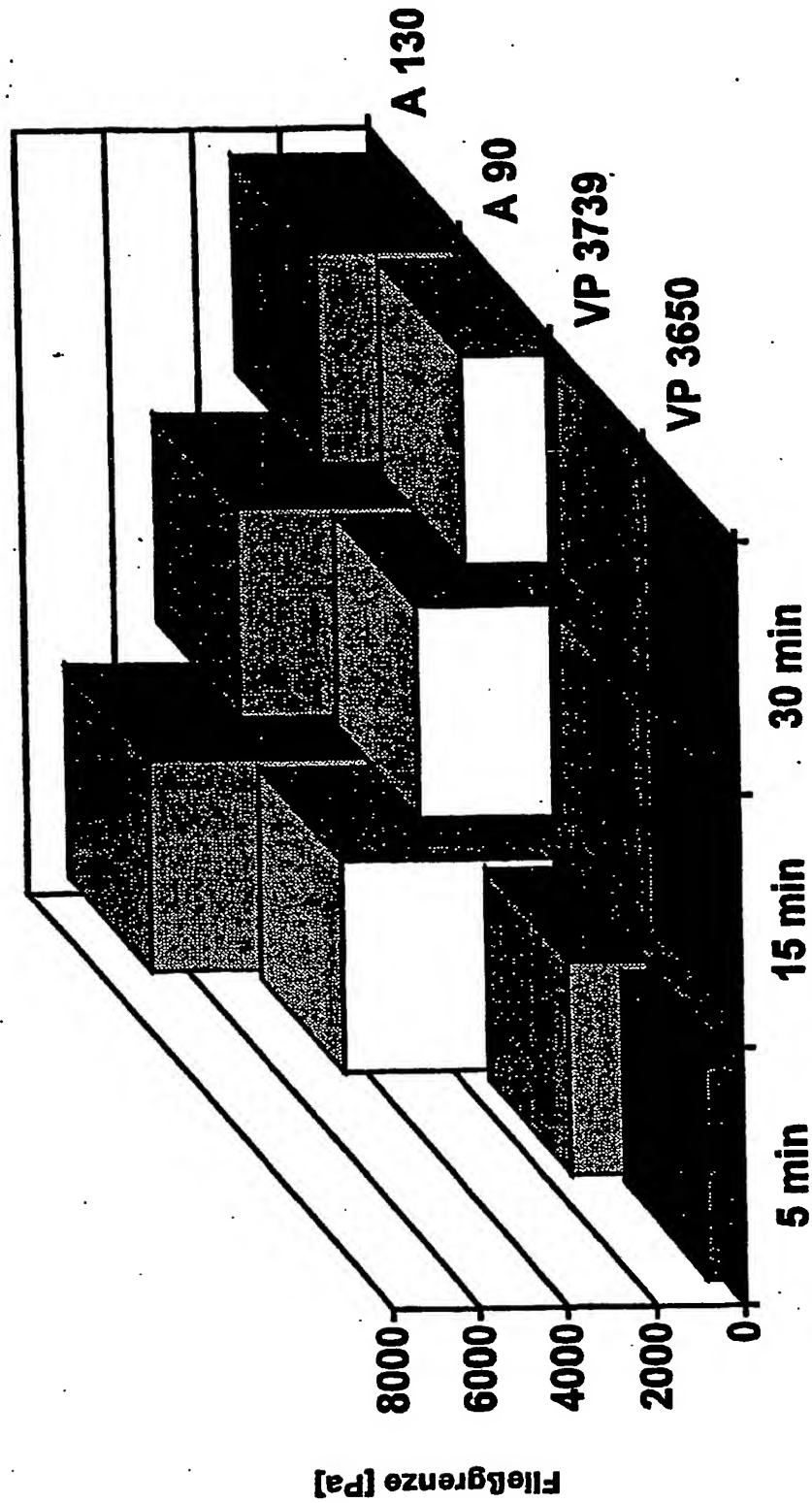


Figure 4

Fließgrenzen nach 5, 15, 30 min bei 20 % Kieselsäure

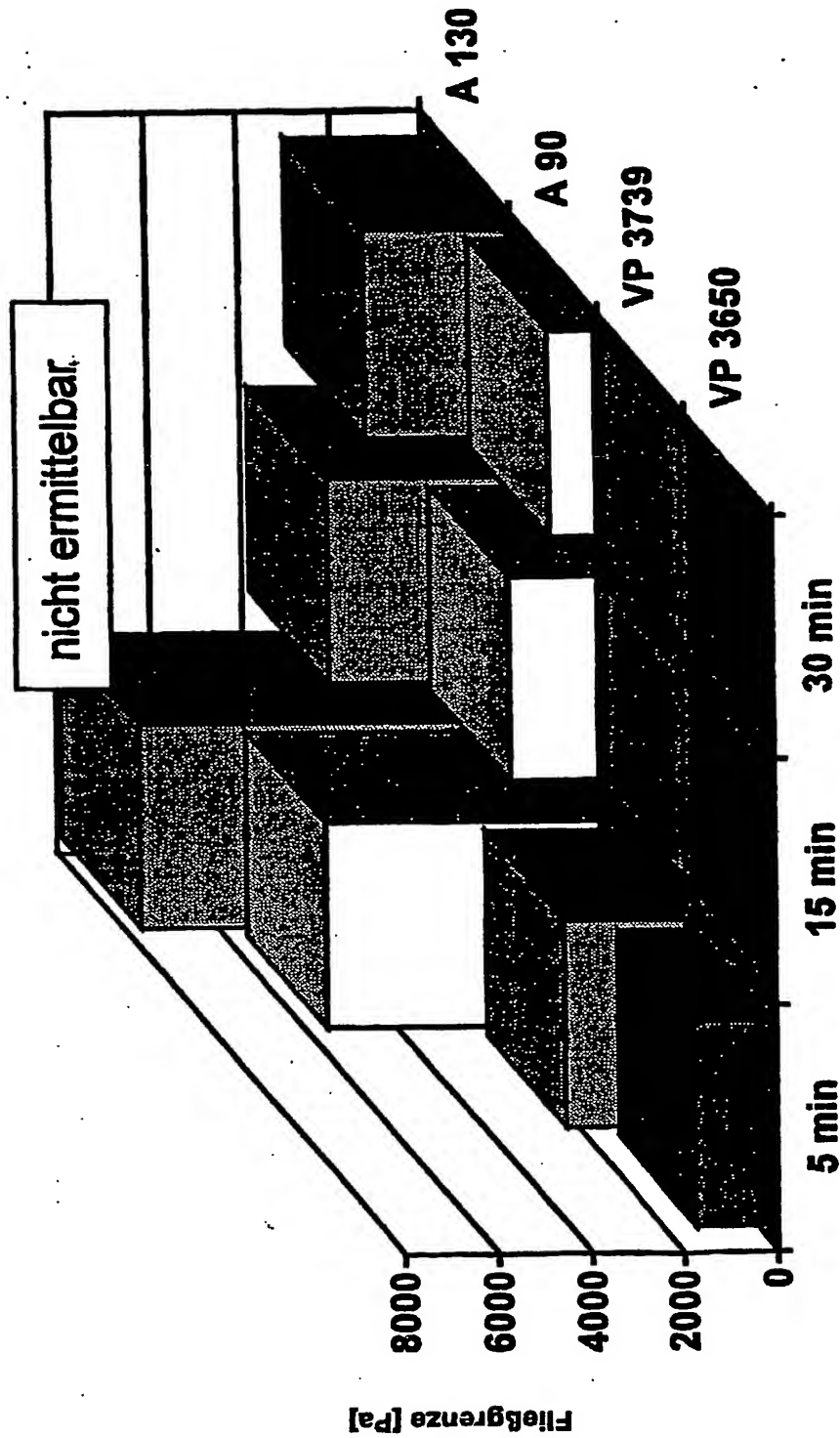


Figure 5